

⑫ 公開特許公報(A) 昭63-128002

⑬ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和63年(1988)5月31日
 C 08 F 2/00 MAD A-7224-4J
 2/38 MCJ A-2102-4J
 C 08 G 63/16 NMD 7142-4J 審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 重縮合性マクロモノマーの製造法

⑯ 特 願 昭61-272984

⑰ 出 願 昭61(1986)11月18日

⑱ 発 明 者 津 田 隆 愛知県名古屋港区船見町1丁目1番地 東亞合成化学工業株式会社研究所内
 ⑲ 発 明 者 児 島 史 郎 愛知県名古屋港区船見町1丁目1番地 東亞合成化学工業株式会社研究所内
 ⑳ 発 明 者 安 田 保 太 郎 愛知県名古屋港区船見町1丁目1番地 東亞合成化学工業株式会社研究所内
 ㉑ 発 明 者 加 藤 博 之 愛知県名古屋港区船見町1丁目1番地 東亞合成化学工業株式会社研究所内
 ㉒ 出 願 人 東亞合成化学工業株式会社 東京都港区西新橋1丁目14番1号

明 細 書

1 発明の名称

重縮合性マクロモノマーの製造法

2 特許請求の範囲

1 アルキルエステル基を2個有する連鎖移動剤の存在下に、ラジカル重縮合性のビニル基を含有する単量体をラジカル重合させることを特徴とする重縮合性マクロモノマーの製造法。

3 発明の詳細な説明

(イ) 発明の目的

〔産業上の利用分野〕

本発明は、片末端に重縮合性の官能基を有するマクロモノマーの製造法に関するものであり、更に詳しくはラジカル重合の共存下又は不存在下にジオール化合物と重縮合し得る重縮合性マクロモノマーの製造法に関するものである。

該重縮合性マクロモノマーを重縮合してなるグラフトポリマーは、それ自体でも或いは他のポリエステル系樹脂との樹脂組成物としても、工業用の成型材料、フィルム、合成繊維、接着

剤或いは塗料等として有用である。

〔従来の技術及びその問題点〕

ポリエチレンテレフタレート(以下、PETと略称する)やポリブチレンテレフタレート(以下、PBTと略称する)で代表されるポリエステルは、合成繊維として使用されている他、最近ではフィルムや成型材料としても広く使用されている。

成型材料の内、エンジニアリングプラスチック(以下、エンブラと称す)は著しい成長を示している分野であるが、PBTやPETは結晶性エンブラとしての様々な望ましい性質、例えば優れた耐熱性、耐候性、機械的強度、耐油性及び耐薬品性等を具備しているため、PBTに関しては既に汎用のエンブラとしての使用実績があり、またPETに関しても今後エンブラ分野の一角に食い込むものと予想されている。

しかしながら、PBTやPETは成型収縮率の大きいことに由来する寸法安定性の悪さ、耐衝撃性、耐アルカリ性、造膜性及び接着性等に

問題があり、特にPETの場合には結晶化速度の低さから成型性が悪く成型条件のコントロールが難しいという問題があった。

このために、PETに関しては、PET単独で成型材料として使用することは出来ず、ガラス繊維で強化した強化PETとしてのみ工業的に生産されている。PETの場合にも、当初非強化グレードの需要が期待されていたにもかかわらずやはり寸法安定性や耐熱性に問題がある為、強化グレードが中心となっている。その結果、高線り成型機の摩耗や成型品強度の方向収縮性が新たな問題となっている。

ポリエステルにおける上記のような問題を解決するための一つの手段として、他の樹脂とブレンドする方法が盛んに試みられている。例えば衝撃強度を改良するため各種のエラストマーをブレンドしたり、寸法安定性、成型性及び強度等を改良する為、非晶性の樹脂をブレンドする例が、最近の特許公報において数多く提案されている。

末端を水酸基に変換したものをジオール化合物及びジカルボン酸と共に重合する方法(ジャーナルオブポリマーサイエンスポリマーケミカルエディション(J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.), 15, P2109(1977))等がある。上記ブロック共重合によって得られるブロックポリマーはミクロ多相構造を有するため、単相重合体に無い優れた性質を具備している。

ミクロ多相構造を形成しうるマルタセグメントタイプの共重合体としては、ブロックポリマーの他にグラフトポリマーが考えられ、該グラフトポリマーを得る方法としてPET繊維へのステレン(ジャーナルオブポリマーサイエンスポリマーケミカルエディション(J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.), 11, 2529(1978)、ポリマー(Polymer), 20, 465(1979))やビニルピリジン(京都大学日本化学繊維研究所講演集, 26, 13 (1969))その他のビニル重合性モノマーの放射線グラフト重合

しかしながら、従来提案されているブレンド法は、単にポリエステルと他の樹脂とを公知の方法で機械的にブレンドする方法であり、このような方法では一部の限られた樹脂の組合せ、例えばポリカーボネート/PET、ポリカーボネート/PET、PET/エラストマー或いはPET/PET等のブレンドにおいてしか実用的に有効な樹脂組成物は得られなかった。

一方、ブレンド以外のポリエステルの改質手段として共重合による方法が知られており、同方法の内でも複数の異種ポリマーセグメントを分子内に導入させるブロック共重合が特に注目されており、その具体例としては、ポリエーテルジオール又はポリエステルジオールをPETやPETとブロック共重合する方法、アニオン重合で合成したテレレリックなポリステレンのリビングな末端から更にカプロラクトンを開環重合させる方法(ポリマープレプリント(Polymer Prepr.), 21(1), P51(1980))並びにカチオン重合で合成したポリステレンの

が提案されている。しかしこれらの方法ではグラフト率が低く特殊な装置を必要とする上、繊維やフィルムの後処理による表面改質に主眼がおかれている為、成形用樹脂の製造方法としては実用性が低い。ブタジエンゴム等のラジカルを生成しやすい二重結合をもったポリマーに比べて、PET等のポリエステル骨格は熱的にも化学的にも安定であるため、グラフト化反応は本質的に難しいといえる。

これに対し、片末端に重合性の官能基を有するマクロモノマーをグラフトポリマーの合成に用いる方法があり、該方法によれば構造が明確に規定されたグラフトポリマーが高いグラフト率で得られることが知られており、本発明者等も、片末端にジカルボキシル基又はジヒドロキシル基を有するステレン系マクロモノマーを用い、該マクロモノマーとジオール化合物とジカルボン酸とを重合することにより、ポリステレンセグメントとポリエステルセグメントからなるグラフトポリマーを得ている。

上記マクロモノマーを用いるグラフトポリマーの製造方法は、前記したような長所を有しているため、ポリエステル類の改質手段としては大変興味深いものであるが、片末端にジカルボキシル基又はジヒドロキシル基を有するマクロモノマーを用いてグラフトポリマーを得る方法においては、次に示すような問題があった。

ⅰ) 該マクロモノマーを得るために使用することができる連鎖移動剤が、モノマーや有機溶剤に難溶であるために、該連鎖移動剤の使用量が制限され、目的とする分子量のマクロモノマーが得られ難い。

ⅱ) 上記連鎖移動剤が水に易溶なため、水媒体中で行われるエマルジョン重合及び懸濁重合においては、該連鎖移動剤の大部分が媒体中に存在し、重合の制御に作用するものが減少となる結果、目的とする分子量のマクロモノマーが得られない。

ⅲ) マクロモノマーの重合反応性が低いため、これをジオール化合物及びジカルボン酸と重合

合して得られる重合体におけるグラフト率があまり高くない。

ⅳ) グラフトポリマー中に、末反応の連鎖移動剤及び末反応のマクロモノマーがそれぞれ少量存在することがあるが、これらに含有されるカルボキシル基又はヒドロキシル基は、重合時或いは重合後に得られた重合体の成形加工時に分子量低下を誘起する原因となる。

従って本発明においては、ミクロ多相構造を形成して、それ自体又はそれと他のポリエステル系樹脂との組成物が、〔医薬上の利用分野〕の項に述べたような用途に好適に使用されるグラフトポリマーの製造に用いられ、しかも上記ⅰ)～ⅳ)に示した問題点が解決された重合性マクロモノマーの製造法を提供することを技術的課題とする。

ⅲ) 発明の構成

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは、上記の技術的課題を解決するために鋭意検討した結果、本発明を完成した。

即ち、本発明は、

アルキルエステル基を2個有する連鎖移動剤の存在下に、ラジカル重合性のビニル基を含有する単量体をラジカル重合させることを特徴とする重合性マクロモノマーの製造法である。

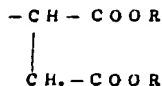
以下、本発明について更に詳細に説明する。

〔重合性マクロモノマー〕

一般に重合性マクロモノマーとは、分子鎖の片末端に重合せしめる官能基を有する比較的低分子量の(数平均分子量で1000～20000)ポリマーを意味するが、本発明においてはこの末端官能基として、アルキルエステル基すなわ

ち一般式 $R-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-$ (式中Rはアルキル基である) で示される基に限定した重合性マクロモノマーを提案するものである。即ち本発明ではマクロモノマーを製造する際に、エステル基を2個有する連鎖移動剤を使用することにより、末端ジエステル型のマクロモノマーを得るのである。

本発明における重合性マクロモノマーの末端構造の一例としては、



を挙げることができる。ここでRは直鎖又は分岐したアルキル基を意味する。Rとしては炭素数10以下の直鎖アルキル基が好適に用いられる。

又、本発明における重合性マクロモノマーの主骨格を成す重合体部分は、1種又は2種以上のビニル重合性単量体単位からなるものである。ビニル重合性単量体としては、酢酸ビニルの如き有機型のビニルエステル、ステレン、ステレン誘導体及びビニルピリジン、ビニルナフタレンの如きビニル芳香族化合物、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクロレイン、N-ビニルピロリドン及びN-ビニルカプロラクタムの如きN-ビニル化合物、無水マレイン

酸の如き不飽和酸無水物並びにN-フェニルマレイミドの如きN-置換マレイミド等が挙げられる。好ましい単量体としては、スチレン、スチレン誘導体、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリロニトリル及びメタクリロニトリルが挙げられ、より好ましい単量体としてはスチレンが挙げられる。

本発明における直鎖合性マクロモノマーの平均分子量は直鎖合の反応性が損なわれない範囲であれば良く、好ましくは数平均分子量で1000～20,000であり、より好ましくは2000～15,000である。数平均分子量が1000未満の直鎖合性マクロモノマーを直鎖合に供した場合に得られるグラフトポリマーにおいて、該マクロモノマーに由来する物性が発現されないため好ましくなく、また20,000を超える直鎖合性マクロモノマーは直鎖合の反応性が低い。ため、反応系の相分離を起こし易くなる等の不都合を生じるので好ましくない。

なお、本発明において上記直鎖合性マクロモノ

を持つ趣由で、メルカプタン化合物が適当であり、その例としてはメルカプトマロン酸ジアルキル、テオリンゴ酸ジアルキル及びメルカプトフタル酸ジアルキル等が挙げられる。

上記メルカプタン化合物のアルキルエステル基におけるアルキル基としては、炭素数10以下のアルキル基が好ましく、その具体例としてメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプタール基、オクタール基、ノニル基及びアシル基が挙げられる。より好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基及びブチル基であり、特に好ましくはメチル基である。アルキル基の炭素数が10を超えると、高沸点のアルコール成分が得られたマクロモノマーを直鎖合して製造されるグラフトポリマー中に残存する為好ましくない。

直合は従来公知のラジカル直合開始剤の存在下或いは非存在下に、上記連鎖移動剤の使用量も含めて、常法に従って溶液直合法・バルク直合法・けん濁直合法・エマルジョン直合法のい

ノマーの数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下GPCという）によるポリスチレン換算分子量であり、測定条件は次のとおりである。

装置：高速液体クロマトグラフィー（例えば東洋曹達工業製商品名HLC-802UR）

カラム：ポリスチレンのゲル（例えば東洋曹達工業製商品名G4000H8及びG3000H8）

溶出溶媒：テトラヒドロフラン

流出速度：1.0 ml/min

カラム温度：40℃

検出器：RI検出器

本発明の直鎖合性マクロモノマーの製造は、前記したビニル直合性単量体をアルキルエステル基を2個有する連鎖移動剤の存在下でラジカル直合させる方法によって行なうことができる。

上記ラジカル直合において使用することができる連鎖移動剤としては、適当な連鎖移動定数

ずれかの方法によって行なえば良い。

以下に参考例、実施例及び比較例を挙げ本発明を更に具体的に説明する。なお各例に記載の数字はすべて重量部を意味し、部は重量部を意味する。

参考例1 テオリンゴ酸ジメチルエステルの合成
 滴下ロート、温度計、窒素吹込管及び攪拌機を備えた単蒸留装置の釜に、テオリンゴ酸50部、p-トルエンスルホン酸5部及びメタノール50部を入れた後、窒素雰囲気下で攪拌しながら加熱した。釜温度を80～90℃に維持しながら滴下ロートよりメタノール100部を5時間かけて滴下し、生成した水及び過剰のメタノールをゆっくりに溜出させて反応させた。ガスクロマトグラフィーによって反応が終了したことを確認した後、真空蒸留を行った。0.7 mmHgで溜出温度74～75℃の溜分を47部（収率80%）を得た。

IR、元素分析、NMRにより、生成物がテオリンゴ酸ジメチルエステルであることを確認した。

実施例1 末端ジエステル型スチレン系マクロモノ

ノマーの製造

攪拌機、遠流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えつけたガラスフラスコに、ステレン333部及びチオリンゴ酸ジメチルエステル267部を仕込み、滴下ロートにステレン667部及びチオリンゴ酸ジメチルエステル1246部を入れた。フラスコを加熱昇温して反応液を遠流させた。ここへ滴下ロートから混合液を4時間かけて滴下した。その後チオリンゴ酸ジメチルエステル267部を3時間かけて分割仕込みした。分割間隔は15分とした。分割仕込み終了後更に2時間熟成した。ステレンの重合転化率は95.5%であった。その後反応系を減圧し残存モノマーを除去した。この間の反応温度は、初期の遠流温度146℃から徐々に上昇し、160℃に達した時点で一定に保った。溶液状態の生成物は均一・透明で濁りもなかった。このものをフラスコから取り出し、冷却後固形状の片末端ジエステル型ステレン系マクロモノマー961部を得た。GPCによって求めた平均分子量は、 $M_n = 9590$ $M_w = 21700$

反応の連鎖移動剤に起因すると思われる。このものをフラスコから取り出し、冷却後固形状の片末端ジカルボン酸型ステレン系マクロモノマー941部を得た。GPCによって求めた平均分子量は、 $M_n = 12100$ $M_w = 35300$ であった。比較例2 末端ジヒドロキシ型ステレン系マクロモノマーの製造

攪拌機、遠流冷却器、滴下ロート及び温度計をとりつけたガラス製フラスコに、ステレン333部及びチオグリセリン162部を仕込み、滴下ロートにステレン667部を入れた。フラスコを加熱昇温して反応液を遠流させた。ここへ滴下ロートの溶液を4時間かけて滴下し、またチオグリセリンを反応開始より4時間後までに7.56部、4時間後から7時間後までに162部反応系に分割仕込みした。分割仕込みの間隔は15分とした。分割仕込み終了後更に2時間熟成した。ステレンの重合転化率は96.3%であった。その後反応系を減圧し残存モノマーを除去した。この間の反応温度は初期の遠流温度146℃から徐々に上昇し、

であった。

比較例1 末端ジカルボン酸型ステレン系マクロモノマーの製造

攪拌機、遠流冷却器、滴下ロート2本及び温度計を取りつけたガラスフラスコに、ステレン333部及びチオリンゴ酸226部を仕込み、一方の滴下ロート(滴下ロートAとする)にステレン667部を入れ、もう一方の滴下ロート(滴下ロートBとする)にチオリンゴ酸1274部、蒸留水70部の混合液を入れた。フラスコを加熱昇温して反応液を遠流させた。ここへ滴下ロートAを4時間、滴下ロートBを8時間かけて滴下した。滴下終了後1時間熟成し、その後反応系を減圧して残存モノマーと残存水を除去した。熟成終了時点でのステレンの重合転化率は94.2%であった。この間の反応温度は初期の遠流温度135℃から徐々に上昇し、170℃に達した時点で以後一定に保った。また、チオリンゴ酸水溶液の滴下中は、留出する水を分離・除去しながら反応を進めた。溶液状態の生成物はわずかに白濁しており、これは未

160℃に達した時点で一定に保った。溶液状態の生成物はわずかに白濁しており、これは未反応の連鎖移動剤に起因すると思われる。このものをフラスコから取り出し、冷却後固形状の片末端ジヒドロキシ型ステレン系マクロモノマー958部を得た。GPCによって求めた平均分子量は、 $M_n = 12600$ $M_w = 31600$ であった。

実施例1、比較例1及び比較例2において製造した直鎖合性マクロモノマーの平均分子量の実測値と理論値を表1にまとめて示した。ここで該マクロモノマーの分子量の理論値とは、計算式(ステレンのモル数/連鎖移動剤のモル数)×ステレンの分子量によって求められる値である。本発明の直鎖合性マクロモノマーでは実測値と理論値がよく一致しており、反応後溶液の透明性も良好である。従って残存連鎖移動剤がほとんどないと推定される。

表 - 1

	実施例1	比較例1	比較例2
平均分子量			
Mn (理論値)	9550	9420	9630
Mn (実測値)	9590	12100	12600
Mw (実測値)	21700	35300	31600
Mw/Mn (実測値)	2.26	2.92	2.51
得られたマクロモノマーの外観	透 明	曇 有	曇 有

参考例2 PBT-ポリステレングラフトポリマーの製造 I

攪拌機、逐流冷却器、温度計及び窒素ガス吹き込み口を備えたセパラブルフラスコに、テレフタル酸ジメチルエステル8.2部、1-4ブタンジオール8.18部、実施例1で製造した末端ジエステル型ステレン系マクロモノマー5.0部及びテトラブチルアンモニウム0.1部を仕込み、窒素気流下

を使用すること以外は、実施例2と全く同様にしてグラフトポリマーを製造した。トルエンによる抽出率は13.4%であった。

比較参考例2 PBT-ポリステレングラフトポリマーの製造 II

直鎖合性マクロモノマーとして比較例2で製造した末端ジヒドロキシ型ステレンマクロモノマーを使用すること以外は、実施例2と全く同様にしてグラフトポリマーを製造した。トルエンによる抽出率は18.3%であった。

グラフトポリマーのトルエンによる抽出率及び直鎖合反応に仕込んだ直鎖合性マクロモノマーのうち、トルエンによって抽出されたマクロモノマー以外は全て、グラフトポリマー化したものと仮定して抽出率から計算したグラフト率を、表-2にまとめて示した。表-2からわかるように、本発明によって得られる末端ジエステル型の直鎖合性マクロモノマーを用いて製造したグラフトポリマーは、他のマクロモノマーを使用した場合に比べてグラフト率が高く、高純度であることがわか

で加熱昇温して逐流させ留出するメタノールを除去しながらエステル交換反応させた。この間反応温度は150℃から220℃まで上昇した。その後反応系を徐々に減圧して1、4-ブタンジオールを留出させたが約30分かけて内圧を5mmHg以下とした。反応液を270℃に昇温し、1,4-ブタンジオール留出下で3時間直鎖合・高分子化した。反応中系内は0.5mmHg以下に保った。反応後窒素を導入して常圧にもどし、生成したグラフトポリマーの高粘度液を取り出した。

冷却・固化後粉砕後、20メッシュのふるいにかけて、ふるいをパスした粉体につきトルエンで20時間ソックスレー抽出した。抽出残渣の重量減少から求めた抽出率は5.8%であった。抽出された成分は未反応の末端ジエステル型ステレン系マクロモノマーであった。

比較参考例1 PBT-ポリステレングラフトポリマーの製造 III

直鎖合性マクロモノマーとして比較例1で製造した末端ジカルボン酸型ステレンマクロモノマー

る。

表 - 2

	参考例2	比較例1	比較例2
トルエンによる抽出率 (%)	5.8	13.4	18.3
グラフト率 (%)	82.6	59.8	45.1

(イ) 発明の効果

実施例1及び比較例1、比較例2の結果からも明らかなように、本発明によれば高純度の直鎖合性マクロモノマーを容易に製造でき、該マクロモノマーの平均分子量のコントロールも容易である。このマクロモノマーをジカルボン酸及びジオールと直鎖合すれば、グラフトポリマーが容易に得られ、該グラフトポリマーは比較例2と比較参考例1又は比較参考例2との対比からわかるように純度が高い。これは、本発

明において使用した連鎖移動剤がモノマーや有機溶剤に簡単に溶解し、重合反応中に析出してこないこと、及びⅡ)本発明によって得られた重縮合性マクロモノマーの末端ジエステル基が容易にエステル交換反応すること、によると考えられる。

また本発明によって得られた重縮合性マクロモノマーを重縮合して製造されたグラフトポリマーは、カルボキシル基やヒドロキシル基等の、成形加工時に分子量低下を招いて成形品の物性を低下させる不純物を含まないため、実用的にも好ましい。

特許出願人

東亜合成化学工業株式会社